

氏 名	笠原 正路
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	理 学
学位授与番号	博甲第3259号
学位授与の日付	平成18年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科物質分子科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	EPR studies on intramolecular cation migration in <i>p</i> -benzoquinones: Effects of pressure, substituent and inclusion by crown ether (EPR 法によるパラベンゾキノン類の分子内カチオン移動に関する研究: 圧力、置換基及びクラウンエーテルによる包接の効果)
論文審査委員	教授 山本峻三 教授 本水昌二 助教授 末石芳巳

学位論文内容の要旨

キノン類をアルカリ金属で還元することにより、キノン類とアルカリ金属はイオン対を形成する。対イオンであるアルカリ金属カチオンは、分子内を移動する。そのアニオンラジカルの EPR スペクトルは、線幅交替を示すことはよく知られている。いくつかの系においてカチオン移動の速度定数及び移動の温度効果により活性化エネルギーが見積もられているが、スペクトルの線幅異常を確認するととどまる定性的な議論しかなされておらず、アルカリ金属の分子内移動の様相については全く議論がなされていない。我々はキノンラジカルの濃度効果を通じ、またその圧力効果による体積の観点からキノン類の分子内におけるアルカリ金属の移動の様相について検討した。キノン類のアニオンラジカルとアルカリ金属カチオンのイオン対におけるカチオン移動の速度定数は、独自のシミュレーションソフトを使用し、得られた EPR スペクトルのシミュレーションより見積もった。カチオンは非常に速い速度で移動しており、また、キノンの濃度が高くなるにつれて移動の速度定数も大きくなることがわかった。カチオン移動の濃度依存を解析することにより、ラジカルイオン対におけるカチオンの分子内移動と分子間移動の速度定数をそれぞれ決定することができた。さらに各圧力下での分子内、分子間速度定数を求め、移動における圧力効果を調べ、分子内と分子間での過程に対する圧力の効果の大きな違いを見出した。特に、分子内移動における活性化体積から、カチオンはアニオンのキノン分子との接触対をなしたまま移動することを明らかにした。同様に様々な置換基を有する *p*-ベンゾキノンをを用いて、カチオンの移動に及ぼす置換基の効果について検討した。また、系に 18C6, 15C5 のクラウンエーテル類を添加し、カチオンが包接されることによる移動に及ぼす影響を調べたところ、クラウンエーテルの濃度が高くなるにつれてカチオン移動の速度が速くなることを見出した。種々のクラウンエーテルの添加により、カチオンと *p*-ベンゾキノンの酸素間との相互作用が異なることを明らかにすると同時に、その圧力効果から、カチオン移動に対するクラウンの包接効果を解明した。

論文審査結果の要旨

キノン類をアルカリ金属で還元することにより、キノン類のアニオンラジカルとアルカリ金属カチオンはイオン対を形成する。今までに対イオンであるアルカリ金属カチオンの分子内移動の機構については全く議論がなされていない。本研究ではカチオン移動速度の圧力効果を調べ、体積の観点からキノン類の分子内におけるアルカリ金属の移動の機構について詳細に検討した。キノン類のアニオンラジカルとアルカリ金属カチオンのイオン対におけるカチオン移動の速度定数は得られたEPRスペクトルのシミュレーションより見積もった。カチオンは非常に速い速度で移動すること、また、キノンの濃度が高くなるにつれて移動の速度が大きくなることを見出した。ラジカルイオン対におけるカチオンの分子内移動と分子間移動の速度定数をそれぞれ決定し、さらにカチオンの移動に及ぼす圧力効果を調べ、分子内と分子間でのカチオン移動の過程に対する圧力効果に大きな違いがあることを見出した。様々な置換基を有するP-ベンゾキノン類を用いて、カチオンの移動に及ぼす置換基効果についても検討している。クラウンエーテルに包接された金属カチオンの移動速度を決定し、カチオン移動に及ぼす包接効果の解明をおこなった。さらに、シクロデキストリンの包接についても、圧力効果から、包接挙っている。

論文の内容、発表を総合的に審査した結果、本論文が博士後期課程の学位論文に値するものであると認定する。